

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



09 SEP 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

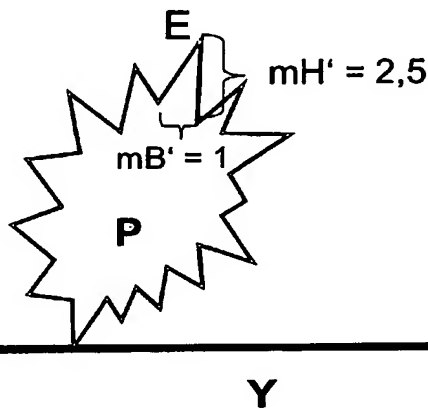
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076157 A1

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 33/60</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01025</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Februar 2003 (03.02.2003)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität:
102 10 671.1 12. März 2002 (12.03.2002) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).</p> | <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, PATENTE u. MARKEN, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,</p> |
|--|--|

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: RELEASE AGENTS COMPRISING HYDROPHOBIC, NANOSCALAR PARTICLES, AND THE USE OF THESE MOLD RELEASE AGENTS

(54) Bezeichnung: ENTFORMUNGSMITTEL, WELCHES HYDROPHOBE, NANOSKALIGE PARTIKEL AUFWEIST SOWIE VERWENDUNG DIESER ENTFORMUNGSMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to release agents, particularly release agents that can be used for removing shaped bodies from shaping tools, and to the use of these release agents. The inventive release agents, which are preferably based on suspensions of nanostructured microparticles, are advantageous in that they are distinctly environmentally friendlier than prior art release agents, which are based on organic or silicon-organic compounds, by virtue of the fact that they can remain on the surfaces of shaped bodies. The use of the inventive release agents is very simple since existing tools can be used. For example, injection molded parts are generally produced by using injection molds into which the material is injected. The inventive release agent is applied to the injection mold before the actual injection molding, e.g. by spraying it thereon. According to the setting of shaping parameters, the microparticles are pressed into and anchored in the surfaces of the shaped body whereby additionally enabling, as a positive effect, the surfaces of the injection molded body to be provided with self-cleaning properties.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/076157 A1



SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Entformungsmittel, insbesondere Entformungsmittel die zur Entformung von Formkörpern aus Formgebungswerkzeugen eingesetzt werden können sowie die Verwendung dieser Entformungsmittel. Die erfindungsgemäßen Entformungsmittel, die vorzugsweise auf Suspensionen von nanostrukturierten Mikropartikeln basieren, haben den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu den bekannten Entformungsmitteln auf Basis von organischen oder siliziumorganischen Verbindungen deutlich umweltfreundlicher sind, da sie auf den Oberflächen der Formkörper verbleiben können. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Entformungsmittel ist sehr einfach, da sich bereits vorhandener Gerätschaften bedient werden kann. Üblicherweise werden z. B. Spritzgussteile mittels Spritzgussformen hergestellt, in die das Material eingespritzt wird. Das erfindungsgemäße Entformungsmittel wird auf die Spritzgussform vor dem eigentlichen Spritzgießen z. B. durch Aufsprühen aufgetragen. Je nach Einstellung der Formgebungsparameter werden die Mikropartikel in die Oberflächen des Formkörpers eingedrückt und verankert, so dass zusätzlich als positiver Effekt die Oberflächen des Spritzgusskörpers selbstreinigende Eigenschaften aufweisen können.

Entformungsmittel, welches hydrophobe, nanoskalige Partikel aufweist sowie Verwendung dieser Entformungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hydrophoben Nanopartikeln als
5 Entformungs- bzw. Trennmittel in Formgebungsverfahren zur beschleunigten Entformung von
Formkörpern aus den Formgebungswerkzeugen sowie die Entformungsmittel selbst. Mittels
der erfindungsgemäßen Entformungsmittel werden zudem Formkörper erhalten, die
Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften aufweisen.

10 Es sind zahlreiche Verfahren und Mittel in der Patentliteratur beschrieben, die sich mit der
Entformung von polymeren spritzgegossenen Formkörpern beschäftigen. Dabei reicht die
Spannweite von dem Besprühen der Spritzgussforminnenseiten mit Gleithilfsmitteln, wie Ölen,
Fetten, Talkum, Wachsen oder Silikonölen, bis zum Beaufschlagen des Polymeren mit
Gleithilfsmitteln, die zugleich als Entformungshilfe dienen. Beides, sowohl das Besprühen der
15 Spritzgussforminnenflächen mit ölähnlichen Chemikalien als auch das Beimischen zum Bulk
hat gravierende Nachteile. Ein Einsprühen der Spritzgussforminnenwände bedingt in der Regel
eine gute Entformbarkeit, weist aber den Nachteil auf, dass sich ölige, flüssige Substanzen nach
dem Entformen an den Oberflächen der Spritzgusskörper befinden. Vor einer Verwendung oder
Weiterverarbeitung der Spritzgusskörper muss deshalb in aller Regel das
20 Entformungshilfsmittel z. B. mittels eines Lösemittels entfernt werden. Beachtliche
verfahrenstechnische Anstrengungen und finanzielle Ausgaben sind notwendig, um ein
Trennen von Lösemittel und Entformungshilfsmittel, z. B. durch Destillation, und
anschließendes Recyceln der Stoffe zu ermöglichen, um die ökologischen Belastungen
möglichst gering zu halten.

25

Größer noch ist der Nachteil, wenn Gleithilfsmittel bzw. Entformungsmittel dem zum
Spritzgießen eingesetzten Polymeren selber zugeschlagen wurde. Häufig sind Effekte erst
messbar, wenn mehr als 0,1 Gew.-% Entformungsmittel, bezogen auf die Gesamtmasse des
Polymeren, zugeschlagen werden. Diese Zugabe bedingt sehr hohe Kosten für die
30 Ausgangsmaterialien. Bei Zuschlägen in dieser Größenordnung verändern sich zudem oftmals
auch die Materialeigenschaften der Polymeren, wie z. B. Zugfestigkeit, Schmelztemperatur,
etc., was zusätzliche Rezepturveränderungen oder Rezepturanpassungen nach sich ziehen kann.

Die Verwendung von anorganischen Partikeln, insbesondere Kieselsäuren als Antiblocking- oder Anticaking-Mittel bei der Herstellung von Polymerfolien ist seit längerem bekannt (Technical Bulletin Pigments No. 13: Synthetic Silicas as Auxiliaries for the Plastics Industry, 5th edition, Degussa AG, August 1992). Bei diesen Anwendungen wird ein Kieselsäure-Pulver, wie z. B. Aerosil R 972 oder Sipernat 44 entweder in das Polymer eingearbeitet bevor dieses verarbeitet wird oder mit Polymergranulat gemischt bevor dieses Granulat z. B. durch Blasformen, Spritzgießen oder Extrudieren verarbeitet wird. So hergestellte Polymerfolien verkleben zum Beispiel nicht, wenn sie aufgewickelt werden. Bei diesen Verwendungen der Kieselsäuren werden zum Teil vermutlich auch die Entformungseigenschaften der eingesetzten Polymeren beeinflusst, die Verabreichung dieser Kieselsäuren ist jedoch relativ aufwändig, da die Polymeren oder Polymergranulate vor dem eigentlichen Formgebungs-verfahren mit der Kieselsäure gemischt werden müssen.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung Entformungsmittel bereitzustellen, durch welche die Nachteile der bisher bekannten Entformungsmittel, insbesondere die Änderung der Materialeigenschaften der Polymeren bei Zugabe des Entformungshilfsmittel zu den Polymeren sowie das aufwändige Recycling von Entformungsmitteln, vermieden werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass hydrophobe Mikropartikeln als Entformungs-mittel geeignet sind und die genannten Nachteile, die beim Einsatz der bis jetzt bekannten Entformungsmittel auf Basis von organischen oder siliziumorganischen Verbindungen auftreten vermieden werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Entformungsmittel zum Entformen von Formkörpern aus Formgebungswerkzeugen, wobei das Entformungsmittel vor der Formgebung nicht mit dem zur Herstellung des Formkörpers eingesetzten polymeren Material vermischt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es Mikropartikel mit einer Größe von 0,02 bis 100 µm aufweist bzw. die Verwendung solcher Mikropartikel als Entformungsmittel.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Formgebung von polymeren Verbindungen aufweisenden Formmassen unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Entformungsmittels, welches dadurch

gekennzeichnet ist, dass das Entformungsmittel vor einem Formgebungsschritt auf ein Formgebungswerkzeug aufgebracht, insbesondere aufgesprüht wird und anschließend ein Formgebungsschritt durchgeführt wird, bei welchem die Mikropartikel von dem Formgebungswerkzeug in eine Oberfläche des hergestellten Formkörpers eingedrückt werden.

- 5 Bei einigen Polymeren kann durch geeignete Wahl der Prozessparameter durch Fixierung der Partikel in der Oberfläche des Polymeren eine von Wasser extrem schwer benetzbare Oberfläche erhalten werden. Diese Oberfläche kann selbstreinigende Eigenschaften aufweisen.

- 10 Die erfindungsgemäßen Entformungsmittel haben den Vorteil, dass sie auf ökologisch relativ gut verträglichen Materialien basieren. Insbesondere der Einsatz von Mikropartikeln auf Basis von anorganischen Substanzen, wie z. B. pyrogener Kieselsäure ist unter ökologischen Gesichtspunkten unproblematisch.

- Das erfindungsgemäße Entformungsmittel hat außerdem den Vorteil, dass es in herkömmlichen
15 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Spritzguss-körpern eingesetzt werden kann. Üblicherweise werden Formteile mittels Formen hergestellt, an denen die Formmasse abgeformt wird. Das erfindungsgemäße Entformungsmittel wird vorzugsweise auf das Formgebungswerkzeug bzw. die Form vor dem eigentliche Formgeben bzw. Abformen aufgebracht. Auf diese einfache Weise sind die Formkörper/Spritzgusskörper einfach aus dem
20 Formgebungswerkzeug bzw. der Spritzgussform entnehmbar. Werden die Mikropartikel des Entformungsmittels während des Formgebungsprozesses an oder in der Oberfläche fixiert, können diese zusätzlich selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Ganz besonders vorteilhaft an dieser Art der Verwendung des Entformungsmittels ist die Tatsache, dass das Entformungsmittel nicht in einem aufwändigen Verfahrensschritt in das Material, welches im
25 Formgebungsverfahren eingesetzt wird, eingearbeitet werden muss bzw. falls es sich um Granulate handelt in diese eingemischt werden muss.

- Neben der einfachen Entformbarkeit auch komplizierter Formkörper liefern Formkörper, die unter Zuhilfenahme von hydrophoben, nanoskaligen Mikropartikeln als Entformungsmittel
30 entformt wurden und bei denen die Mikropartikel an oder in der Oberfläche fixiert wurden, noch selbstreinigende Oberflächen, sogenannte Lotus-Effekt-Oberflächen. Solche Oberflächen wurden erstmals 1982 von A. A. Abramson in Chimia i Shisn Russ. 11, 38, beschrieben,

allerdings ohne zu erkennen, dass hydrophobe strukturierte Oberflächen auch selbstreinigend wirken können. Dies wurde von Prof. Barthlott erst später erkannt und beschrieben (WO 96/04123, US 3 354 022). Hierin wird beschrieben, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer hydrophoben Oberfläche auch
5 eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnimmt und die Oberfläche reinigen.

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für
10 solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von größer 1 und eine Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf,
15 die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine
20 spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zu- bzw. abnehmen.

In DE 101 18 348 werden Polymerfasern mit selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, bei denen die selbstreinigende Oberfläche durch Einwirken eines Lösemittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, Anlösen der Oberfläche der Polymerfasern durch das
25 Lösemittel, Anheften der strukturbildenden Partikel an die angelöste Oberfläche und Entfernen des Lösemittels, erhalten wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass beim Verarbeiten der Polymerfasern (Spinnen, Stricken etc.) die strukturbildenden Partikel und damit die Struktur, welche die selbstreinigende Oberfläche bewirkt, beschädigt werden können oder unter Umständen sogar ganz verloren gehen können und damit der Selbstreinigungseffekt
30 ebenfalls verloren geht. Eine Verwendung von Mikropartikeln als Entformungsmittel wird hier allerdings nicht beschrieben.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Das erfindungsgemäße Entformungsmittel zum Entformen von Formkörpern aus Formgebungswerkzeugen, wobei das Entformungsmittel vor der Formgebung nicht mit dem zur Herstellung des Formkörpers eingesetzten polymeren Material vermischt wird, zeichnet sich dadurch aus, dass es Mikropartikel mit einer Größe von 0,02 bis 100 µm aufweist. Die Verwendung solcher Mikropartikel als Entformungsmittel zeigt die oben genannten Vorteile. Bevorzugt weist das Entformungsmittel Mikropartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm auf. Geeignete Mikropartikel können aber auch eine Partikelgröße von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel hydrophile oder hydrophobe, vorzugsweise hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Zur Hydrophobierung der Partikel können diese z. B. mit einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane oder ähnlichen siliziumorganischen Verbindungen behandelt werden. Typische Vertreter solcher Verbindungen werden z. B. von der Degussa unter dem Handelsnamen Dynasylan® vertrieben.

Das Entformungsmittel weist vorzugsweise Mikropartikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren auf.

Für das erfindungsgemäße Entformungsmittel besonders geeignete Mikropartikel, sind solche, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Mikropartikel mit der unregelmäßigen Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das

Aspektverhältnis ist dabei definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird diese Ausgestaltung der Partikel schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Formkörpers Y, auf dem sich ein Partikel P des Entformungsmittels befindet. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Bevorzugte Mikropartikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, sind solche Partikel, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxiden, dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE, aufweisen. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur besseren Entformung ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten hydrophoben Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das pulverförmige Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Mikropartikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadium-dotiert oder Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

Das erfindungsgemäße Entformungsmittel kann als Pulver oder in einer Flüssigkeit suspendiert vorliegen. Vorzugsweise weist das Entformungsmittel die Mikropartikel in einer Flüssigkeit suspendiert, vorzugsweise in einem leicht flüchtigen Lösemittel suspendiert auf. Als Lösemittel weisen die eingesetzten Suspensionen vorzugsweise einen Alkohol, insbesondere Ethanol oder Isopropanol, Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, Ether, wie z. B. Diisopropylether, oder auch Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Suspensionen Alkohole auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Suspension von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,25 bis 7,5 und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Mikropartikel bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension aufweist.

Das Entformungsmittel ist insbesondere geeignet als Entformungsmittel bzw. Trennmittel zum Entformen von Formkörpern aus Formen bzw. Formwerkzeugen, die durch ein thermisches Formgebungsverfahren, ausgewählt aus dem Blasformen, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen, Spritzstreckblasen, Tiefziehen, Streckformen mit
5 Unterdruck, Streckformen mit Überdruck, Spritzgießen und Rotationstiefziehen, hergestellt wurden. Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Entformungsmittel zur Entformung von Reifen, insbesondere Auto-, Zweirad-, Bus-, Flugzeug-, Industrie- und Lastkraftwagenreifen sowie Reifen für die Landwirtschaft oder Bauwirtschaft, aus den Formen der Reifenpressen geeignet, die bei der Vulkanisation und Profilierung der Laufflächen
10 eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Entformungsmittel wird vorzugsweise in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Formgebung eingesetzt. Dieses Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Formgebung von polymeren Verbindungen
15 aufweisenden Formmassen unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Entformungsmittels, zeichnet sich dadurch aus, dass das Entformungsmittel vor einem Formgebungsschritt auf ein Formgebungswerkzeug aufgebracht wird und anschließend der Formgebungsschritt durchgeführt wird. Handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Entformungsmittel um eine Suspension kann es vorteilhaft sein, wenn der Formgebungsschritt erst nach dem Verdampfen
20 des flüssigen Anteils der Suspension durchgeführt wird.

Das Formgebungswerkzeug ist vorzugsweise ein Werkzeug, welches für die Herstellung von herkömmlichen Formkörpern bei dem jeweiligen Formgebungsverfahren üblicherweise verwendet wird bzw. werden kann.

25

Das Formgebungsverfahren kann z. B. ein thermisches Formgebungsverfahren, ausgewählt aus dem Blasformen, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen, Spritzstreckblasen, Tiefziehen, Streckformen mit Unterdruck, Streckformen mit Überdruck, Spritzgießen und Rotationstiefziehen sein, bei denen die Formgebung durch Abformen einer Form
30 mittels einer Formmasse erfolgt. Neben der Verwendung des erfindungsgemäßen Entformungsmittels in diesen Formgebungsverfahren kann das Entformungsmittel auch bei Formgebungsverfahren z. B. ausgewählt aus Kalandrieren, Extrudieren und Flächen-

extrudieren eingesetzt werden. Bei diesen Verfahren werden als Formgebungswerkzeuge Walzen eingesetzt, die insbesondere die Dicke bzw. Stärke der Formkörper bestimmen.

Vorzugsweise wird das Entformungsmittel beim Spritzgießen, Tiefziehen und Blasformen auf die inneren Oberflächen der Spritzguss-, Tiefzieh- bzw. Blasform und beim Kalandrieren, Extrudieren oder Flächenextrudieren auf die Oberfläche einer Kalandrier- oder Formgebungswalze, aufgebracht. Besonders bevorzugt ist als Formgebungsverfahren das Spritzgießen, das Kalandrieren, das Flächenextrudieren oder das Blasformen, da bei diesen Verfahren auf die Formgebungswerkzeuge, wie z. B. die Walzen oder die Formen das Entformungsmittel auf einfache Weise aufgebracht werden kann.

Das Aufbringen des Entformungsmittels kann durch Aufsprühen oder Aufstreuen erfolgen. Das Aufsprühen des Mikropartikel aufweisenden Entformungsmittels auf das Formgebungswerkzeug kann z. B. durch Aufsprühen von Mikropartikelpulvern aufweisenden Aerosolen oder Dispersionen, die neben den Mikropartikeln ein Treibmittel oder ein, vorzugsweise leicht flüchtiges Lösemittel aufweisen, erfolgen. Als Lösemittel weisen die eingesetzten Suspensionen vorzugsweise einen Alkohol, insbesondere Ethanol oder Isopropanol, Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, Ether, wie z. B. Diisopropylether, oder auch Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Suspensionen Alkohole auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Suspension von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,25 bis 7,5 und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Mikropartikel bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension aufweist.

Insbesondere bei dem Aufsprühen einer Dispersion kann es vorteilhaft sein, wenn das Spritzgusswerkzeug eine Werkzeugoberflächentemperatur von 30 bis 150 °C aufweist. Je nach herzustellendem Spritzgusskörper bzw. dem dafür verwendeten Material kann die Temperatur der Form aber auch unabhängig von den Mikropartikeln bzw. dem Aufbringen der Mikropartikel eine Temperatur im genannten Bereich aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahren wird das Entformungsmittel vor einem Formgebungsschritt auf ein Formgebungswerkzeug aufgebracht und anschließend ein Formgebungsschritt durchgeführt, bei welchem die Mikropartikel von

dem Formgebungswerkzeug in eine noch nicht erstarrte Oberfläche des hergestellten Formkörpers eingedrückt werden. Auf diese Weise wird nicht nur die Entformung sichergestellt, sondern es werden Formkörper mit Oberflächen erhalten, die Erhebungen und bei genügend großer Hydrophobie dieser Oberflächen selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Das Eindringen der Mikropartikel erfolgt dabei vorzugsweise so, dass zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise zumindest 50 % der Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers, vorzugsweise mit 10 bis 70 %, bevorzugt mit 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt mit 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden.

10

Als Material für alle Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle für die diversen Formgebungsverfahren geeigneten Polymere eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Materialien für die Formgebungsverfahren Polymere oder Polymerblends eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Polyoxymethylenen, Acrylnitril-Butadien-Styrol Terpolymeren (ABS), Polyisopren, Polychlorisopren, Synthese- oder Naturkautschuk, Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer oder deren Gemischen, aufweisen.

20

Bevorzugt werden als Materialien für das Spitzgießen als Formgebungsverfahren Polymere eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Polyoxymethylenen, ABS, Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer oder deren Gemischen, aufweisen.

30

Bevorzugt werden als Materialien für das Flächenextrudieren als Formgebungsverfahren Polymere eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyacrylnitril, 5 Poly(vinylidenfluorid) oder andere Polymere aus Polyoxymethylenen, Polychlorisopren, Poly(isobuten) oder ABS als Homo- oder Copolymer oder deren Gemischen, aufweisen.

Bevorzugt werden als Materialien für das Blasformen als Formgebungsverfahren Polymere eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, 10 Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, ABS, als Homo- oder Copolymer oder deren Gemischen, aufweisen.

Bevorzugt werden als Materialien für das Kalandrieren als Formgebungsverfahren Polymere 15 eingesetzt, die ein Polymer auf der Basis von Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol Terpolymer, Synthese- und Naturkautschuk.

Bevorzugt werden als Materialien für das Vulkanisieren mit gleichzeitiger Formgebung als Formgebungsverfahren, wie es z. B. bei der Reifenherstellung eingesetzt wird, Polymere auf 20 Basis von Gummi, Natur- oder Synthetikgummi eingesetzt. Bei der Reifenherstellung wird üblicherweise ein Reifenrohling in einer Reifenpresse vulkanisiert, wodurch der Verbund des Reifenrohlings verfestigt und das Laufflächenprofil erzeugt wird. Die Reifenpressen weisen je nach Ausführungsart ein, zwei oder mehr Formen auf, die ein Negativ der Lauffläche des Reifens darstellen. Je nach Art des herzustellenden Reifens wird der Reifenrohling in die Form 25 bzw. Formen oder die Form bzw. die Formen in den Reifenrohling gepresst, wobei die Form beheizbar ausgeführt ist, um den Vulkanisationsprozess zu ermöglichen. Erfindungsgemäß wird bei der Reifenherstellung das erfindungsgemäße Entformungsmittel auf die Formen aufgebracht, bevor die eigentliche Formgebung und Vulkanisation erfolgt. Bei diesem Verfahren kann es zwar vorkommen, dass das Entformungsmittel teilweise in der Oberfläche 30 der Lauffläche des Reifens verankert ist. Eine langfristige Beeinträchtigung der Rolleigenschaften war bei unseren Untersuchungen nicht zu beobachten, da das Entformungsmittel bereits nach wenigen gefahrenen Metern abgefahren war. Es soll an dieser

Stelle nicht näher auf die Reifenherstellung eingegangen werden. Weitere Informationen zu diesem Thema sind z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie GmbH Weinheim, 1977 unter dem Stichwort Kautschuk zu finden.

- 5 Neben den polymeren Materialien können die Formmassen, die bei dem Formgebungsverfahren eingesetzt werden, auch Füllstoffe und/oder Pigmente, wie z. B. beim Spritzgießen Glaskugeln oder Fasern oder Russ und/oder Kieselsäure bei der Reifenherstellung, Einlagen wie beim Kalandrieren oder auch bei der Reifenherstellung (Textil oder Stahlgürtel), oder andere Hilfsmittel oder Additive wie z. B. Weichmacher aufweisen.

10

- Die Verfahrensparameter bei den diversen Formgebungsverfahren können auf bekannte Weise eingestellt werden. Da mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kein zusätzlicher Schritt durchgeführt werden muss, der vor dem Formgebungsverfahren die Materialeigenschaften verändert, können die Formgebungsverfahren genau so durchgeführt werden, wie ohne den
- 15 Zusatz des erfindungsgemäßen Entformungsmittels. So beträgt z. B. der Druck mit dem das Material beim Spritzgießen in die Spritzgussform gespritzt wird vorzugsweise größer 40 bar, ist aber, ebenso wie andere beim Spritzgießen zu beachtenden Parameter, wie z. B. Temperatur von der Art des zum Spritzgießen verwendeten Polymeren sowie von der verwendeten Geometrie des Spritzgussteiles abhängig. Das Ermitteln von Formgebungsparametern gehört
- 20 zum Wissen eines Fachmanns und wird hier nicht näher erläutert. Informationen zum Spritzgießen und zu anderen Formgebungsverfahren sind beispielsweise in Hans Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1984 oder in Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe; Chemie, Physik, Technologie, Bodo Carlowitz (Herausgeber), Hanser Verlag München, 1990 nachzulesen.

25

- Als Mikropartikel weist das eingesetzte Entformungsmittel in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise solche auf, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise weist das eingesetzte Entformungsmittel Mikropartikel auf, die einen
- 30 Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Entformungsmittel eingesetzt werden, die Mikropartikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm aufweisen oder

aber die Mikropartikel aufweisen, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Bevorzugt werden Entformungsmittel eingesetzt, die als Mikropartikel, insbesondere als
5 Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel aufweisen, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Bevorzugte Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, weisen in
10 dieser Feinstruktur Erhebungen auf, die ein Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 und ganz besonders bevorzugt größer 2,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung.

15 Vorzugsweise weisen die im erfindungsgemäßen Entformungsmittel eingesetzten Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Zur Hydrophobierung der Mikropartikel können diese mit
20 einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane, wie sie beispielsweise unter dem Namen Dynasylan von der Degussa AG angeboten werden, behandelt werden.

Im Folgenden werden die bevorzugt im erfindungsgemäße eingesetzte Entformungsmittel
25 vorhandenen Mikropartikel näher erläutert. Die Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Titandioxide sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte
30 pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob

ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®, oder aber vor der Verwendung als Entformungsmittel hydrophobiert werden. Solche vor der Verwendung als Entformungsmittel zu hydrophobierende Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®.

- 5 Bei letzteren kann die Hydrophobierung z. B. durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung erfolgen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Formkörper jedweder Form zugänglich, die mit einem der genannten Formgebungsverfahren hergestellt werden können. Solche
10 Formkörper können insbesondere Gefäße zur Aufnahme von Flüssigkeiten oder Pasten sein. Insbesondere können solche Formkörper ausgewählt sein aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern, Vorratsgefäßen, Reifen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen und Gehäuseteilen.

- 15 Mit der speziellen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der das Entformungsmittel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers gedrückt wird, sind Formkörper mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, zugänglich. Auch diese Formkörper können jedwede Form aufweisen, die mit den bekannten Formgebungsverfahren hergestellt werden können.
20 Solche Formkörper können insbesondere Gefäße zur Aufnahme von Flüssigkeiten oder Pasten sein. Insbesondere können solche Formkörper ausgewählt sein aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern, Reifen, Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen und Gehäuseteilen.

- 25 Auf diese Weise hergestellte Formkörper mit zumindest einer Oberfläche die Erhebungen und selbstreinigende Eigenschaften aufweist, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberfläche eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist, welche Erhebungen bilden. Durch die zumindest teilweise vorhandenen Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper wird sichergestellt, dass diese Oberflächenbereiche nur schwer benetzbar sind und in Verbindung
30 mit einer Hydrophobie der Oberfläche somit selbstreinigende Eigenschaften aufweisen.

Die Formkörper, wie z. B. Spritzgusskörper mit Oberflächen mit selbstreinigenden

Eigenschaften weisen vorzugsweise Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 μm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften auf, die bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 aufweisen. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

20

Die Figur Fig. 2 zeigt schematisch die Oberfläche eines Spritzgusskörpers X, die verankerte Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet.). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand des nachfolgenden Beispiels beschrieben, ohne

dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein soll.

Beispiel:

Zur Untersuchung der Entformungskräfte wurde Polyphenylenether (Vestoran® 1900, Degussa
5 AG) mit einer Spritzgussmaschine der Firma Kraus Maffei spritzgegossen. Die Spritzgussform
ist ein Hohlzylinder von 34 mm Durchmesser, der über die Länge von 34 mm umspritzt wird.
Die Temperatur des Zylinderkerns lag bei den einzelnen Versuchen zwischen 78,9 °C und 81,2
°C. Bestimmt wurde der Druck, der notwendig war um den mittels Spritzguss erzeugten
Zylinder von dem zentralen Zylinderkern zu schieben. In 5 Messungen wurde festgestellt, dass
10 ein Entformungsdruck zwischen 90,0 und 92,6 bar zur Entformung notwendig ist.

Die Versuche wurde wiederholt wobei nun der zentrale Zylinderkern gemäß der Erfindung mit
einer Suspension von 1 % Aerosil® R 8200 in Ethanol eingesprüht wurde. Nach dem
Verdampfen des Lösemittel wurde jeweils ein Spritzguss durchgeführt. Bei den durchgeführten
15 4 Messungen konnte festgestellt werden, dass der zur Entformung notwendige Druck Werte
zwischen 59,4 und 62,8 bar einnimmt. Ein Wert war etwas höher mit 79,0 bar. Dieser Wert
resultiert wahrscheinlich aus unvollständigem Einsprühen, das manuell in der
Spritzgussmaschine um den Zylinder herum durchgeführt wurde.

20 Wie an Hand dieser Werte leicht zu erkennen ist, sind Entformungsmittel, die Mikropartikel
aufweisen, insbesondere Entformungsmittel, die eine ethanolische Suspension von Aerosil
R8200 aufweisen, als Formtrennmittel ausgezeichnet einsetzbar.

Patentansprüche:

1. Entformungsmittel zum Entformen von Formkörpern aus Formwerkzeugen bei Formgebungsverfahren, wobei das Entformungsmittel vor der Formgebung nicht mit dem zur Herstellung des Formkörpers eingesetzten polymeren Material vermischt wird,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass das Entformungsmittel Mikropartikel mit einer Größe von 0,02 bis 100 µm aufweist.
2. Entformungsmittel nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel, ausgewählt sind aus Partikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten und/oder Polymeren.
3. Entformungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
4. Entformungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Mikropartikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
5. Entformungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Mikropartikel nanostrukturierte Mikropartikel sind, die eine Feinstruktur mit Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1 aufweisen.
6. Entformungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass das Entformungsmittel die Mikropartikel in einer Flüssigkeit suspendiert aufweist.
7. Entformungsmittel nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Entformungsmittel die Mikropartikel in einer Flüssigkeit, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen oder Ethern suspendiert aufweist.

- 5 8. Entformungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, geeignet als Entformungsmittel zum Entformen von Spritzgusskörpern aus Spritzgussformen beim Spritzgießen.

9. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Formgebung von polymeren Verbindungen aufweisenden Formmassen unter Verwendung eines Entformungsmittels
10 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

- dass das Entformungsmittel vor einem Formgebungsschritt auf ein Formgebungswerkzeug aufgebracht wird und anschließend ein Formgebungsschritt durchgeführt wird, bei welchem die Mikropartikel von dem Formgebungswerkzeug in eine Oberfläche des
15 hergestellten Formkörpers eingedrückt werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

- dass die Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden.
20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10,

dadurch gekennzeichnet,

- dass das Entformungsmittel durch Aufsprühen auf das Formgebungswerkzeug aufgebracht wird.
25

12. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

- dass das Entformungsmittel durch Aufbringen einer Suspension, die Mikropartikel und ein Lösemittel aufweist, auf das Formgebungswerkzeug und anschließendes Verdampfen des Lösemittels auf das Formgebungswerkzeug aufgebracht wird.
30

13. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Entformungsmittel durch Aufbringen eines Aerosols, das Mikropartikel und ein Treibgas aufweist, auf das Formgebungswerkzeug aufgebracht wird.

5

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingesetzten Mikropartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen.

10

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Polymer oder Polymerblend auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(trifluorethylen), Poly(vinylidenfluorid), Poly(chlortrifluorethylen), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polyoxymethylenen, ABS, Polyisopren, Polychlorisopren, Synthese- oder Naturkautschuk, Polynorbonen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische in dem Formgebungsverfahren eingesetzt wird.

20

25 16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Formgebungsverfahren ausgewählt ist aus Spritzgießen, Kalandrieren, Extrudieren, Flächenextrudieren, Tiefziehen und Blasformen.

30 17. Verfahren gemäß Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Entformungsmittel beim Spritzgießen, Tiefziehen und Blasformen auf die inneren

Oberflächen der Spritzguss-, Tiefzieh- bzw. Blasform und beim Kalandrieren, Extrudieren oder Flächenextrudieren auf die Oberfläche einer Formgebungswalze aufgebracht wird.

- 5 18. Formkörper mit einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 17.
- 10 19. Formkörper hergestellt unter Verwendung eines Entformungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Entformen des Formkörpers aus einer Form oder einem Formwerkzeug.
- 15 20. Formkörper gemäß Anspruch 18 oder 19, ausgewählt aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern, Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen, Reifen und Gehäuseteilen.
21. Reifen, hergestellt unter Verwendung eines Entformungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Entformen des Reifens aus der Reifenpresse nach der Vulkanisation.

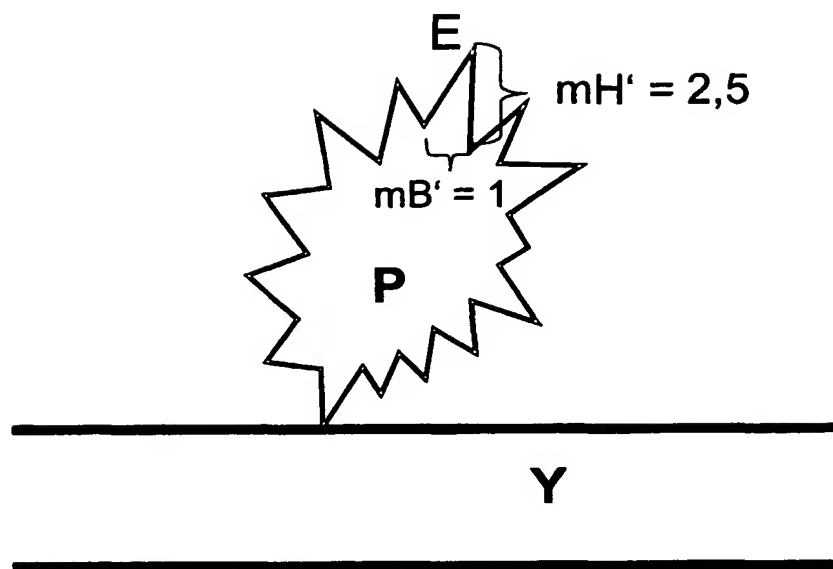


Fig. 1

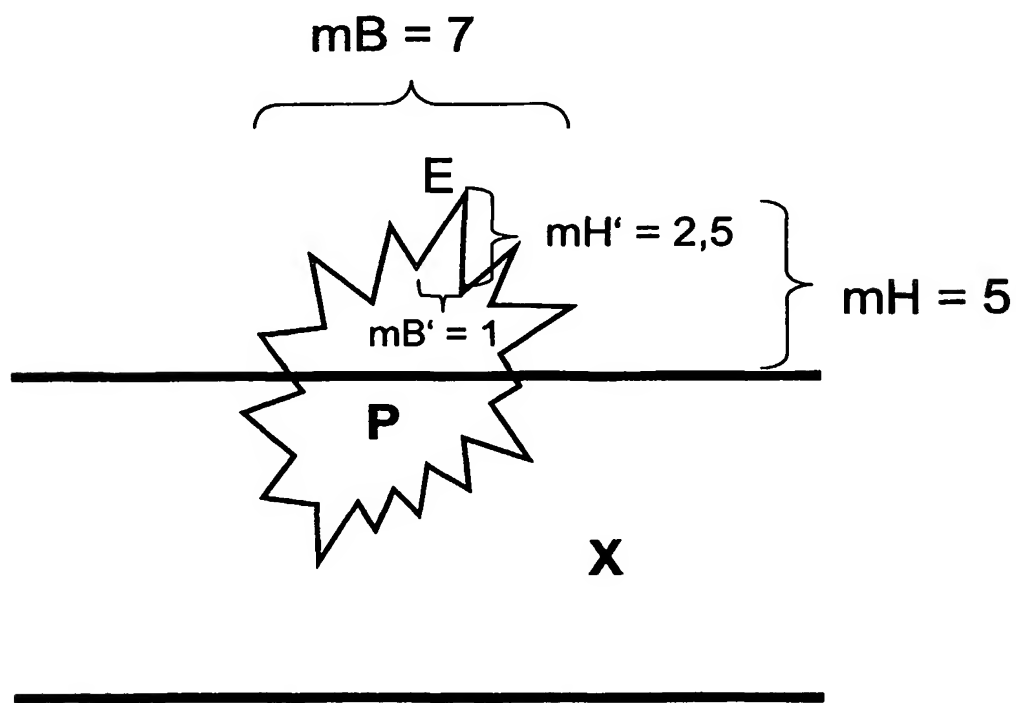


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C33/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B29H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 131 662 A (CEKORIC MARK E ET AL) 26 December 1978 (1978-12-26) column 3, line 61 - column 4, line 4 column 6, line 5 - line 6; claim 1; examples 14,17 ---	1-17,19, 20
A	EP 0 457 554 A (SUMITOMO RUBBER IND) 21 November 1991 (1991-11-21) page 4, line 35 - line 36 ---	1
X	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application abstract --- -/--	18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2003

Date of mailing of the international search report

10/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/01025

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 517 155 A (DEXTER CORP) 9 December 1992 (1992-12-09) page 3, line 10 - line 15 page 3, line 33 - line 51 -----	21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 89/01025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4131662	A	26-12-1978 CA 1106554 A1	11-08-1981
EP 0457554	A	21-11-1991 JP 2839642 B2	16-12-1998
		JP 4020554 A	24-01-1992
		DE 69128811 D1	05-03-1998
		DE 69128811 T2	10-06-1998
		EP 0457554 A2	21-11-1991
		KR 181329 B1	15-05-1999
		US 5310777 A	10-05-1994
WO 9604123	A	15-02-1996 AT 174837 T	15-01-1999
		AU 3165595 A	04-03-1996
		CZ 9700245 A3	14-05-1997
		DE 59504640 D1	04-02-1999
		DK 772514 T3	23-08-1999
		WO 9604123 A1	15-02-1996
		EP 0772514 A1	14-05-1997
		ES 2128071 T3	01-05-1999
		HU 75807 A2	28-05-1997
		JP 10507695 T	28-07-1998
		PL 318260 A1	26-05-1997
EP 0517155	A	09-12-1992 DE 4118234 A1	10-12-1992
		AT 129179 T	15-11-1995
		DE 59204035 D1	23-11-1995
		EP 0517155 A2	09-12-1992
		ES 2077923 T3	01-12-1995
		JP 5177639 A	20-07-1993
		US 5466742 A	14-11-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C33/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B29H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 131 662 A (CEKORIC MARK E ET AL) 26. Dezember 1978 (1978-12-26) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 4 Spalte 6, Zeile 5 - Zeile 6; Anspruch 1; Beispiele 14,17 ---	1-17,19, 20
A	EP 0 457 554 A (SUMITOMO RUBBER IND) 21. November 1991 (1991-11-21) Seite 4, Zeile 35 - Zeile 36 ---	1
X	WO 96 04123 A (BARTHOLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- -/--	18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 517 155 A (DEXTER CORP) 9. Dezember 1992 (1992-12-09) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 51 -----	21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 83/01025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4131662	A	26-12-1978	CA 1106554 A1 11-08-1981
EP 0457554	A	21-11-1991	JP 2839642 B2 16-12-1998
			JP 4020554 A 24-01-1992
			DE 69128811 D1 05-03-1998
			DE 69128811 T2 10-06-1998
			EP 0457554 A2 21-11-1991
			KR 181329 B1 15-05-1999
			US 5310777 A 10-05-1994
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T 15-01-1999
			AU 3165595 A 04-03-1996
			CZ 9700245 A3 14-05-1997
			DE 59504640 D1 04-02-1999
			DK 772514 T3 23-08-1999
			WO 9604123 A1 15-02-1996
			EP 0772514 A1 14-05-1997
			ES 2128071 T3 01-05-1999
			HU 75807 A2 28-05-1997
			JP 10507695 T 28-07-1998
			PL 318260 A1 26-05-1997
EP 0517155	A	09-12-1992	DE 4118234 A1 10-12-1992
			AT 129179 T 15-11-1995
			DE 59204035 D1 23-11-1995
			EP 0517155 A2 09-12-1992
			ES 2077923 T3 01-12-1995
			JP 5177639 A 20-07-1993
			US 5466742 A 14-11-1995